

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. März 2001 (29.03.2001)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/21753 A1

PCT

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/00 // 3:20, 1:60, 1:38, 1:62

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CN, CZ, DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, ZA.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08957

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. September 2000 (14.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

(30) Angaben zur Priorität:
199 45 506.6 23. September 1999 (23.09.1999) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: MEINE, Georg; Hofstadt 4, 40822 Mettmann (DE).

(54) Title: ANTI-MICROBIAL, AQUEOUS, MULTI-PHASE CLEANING AGENT

(54) Bezeichnung: ANTIMIKROBIELLES WÄSSRIGES MEHRPHASIGES REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous, liquid, multi-phase, surface-active cleaning agent with at least two continuous phases. Said cleaning agent has at least one lower aqueous phase I and one upper aqueous phase II, which is immiscible with phase I, can be temporarily converted to an emulsion by agitation and contains at least one anti-microbial active ingredient. The cleaning agent, together with a spray dispenser form a product which can be used to clean and/or disinfect or hygienically treat hard surfaces and can be prepared directly from its raw materials by first mixing them and subsequently leaving the agent to stand, in order to separate the temporary emulsion.

(57) Zusammenfassung: Ein wässriges flüssiges mehrphasiges tensidhaltiges Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wässrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wässrige Phase II aufweist, sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen lässt, enthält mindestens einen antimikrobiellen Wirkstoff, bildet zusammen mit einem Sprühspender ein Erzeugnis und lässt sich zur Reinigung und/oder Desinfektion bzw. Sanitation harter Oberflächen verwenden und durch Aufmischen unmittelbar aus seinen Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion herstellen.

WO 01/21753 A1

BEST AVAILABLE COPY

"Antimikrobielles wässriges mehrphasiges Reinigungsmittel"

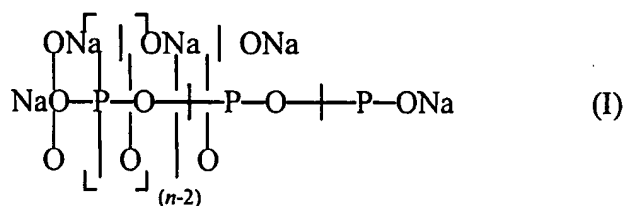
Die Erfindung betrifft antimikrobielle wässrige mehrphasige flüssige Reinigungsmittel, die sich durch Schütteln temporär emulgieren lassen, deren Verwendung zur Reinigung und/oder Desinfektion bzw. Sanitation harter Oberflächen, ein das Mittel enthaltendes Erzeugnis und ein Verfahren zu deren Herstellung.

Universell verwendbare Reinigungsmittel für alle harten, nass oder feucht abwischbaren Oberflächen im Haushalt und Gewerbe sind als sogenannte Allzweckreiniger bekannt und stellen überwiegend neutral bis schwach alkalische wässrige Flüssigprodukte dar, die 1 bis 30 Gew.-% Tenside, 0 bis 5 Gew.-% Builder (z. B. Citrate, Gluconate, Soda, Polycarboxylate) 0 bis 10 Gew.-% Hydrotrope (z. B. Alkohole, Harnstoff), 0 bis 10 Gew.-% wasserlösliche Lösungsmittel (z. B. Alkohole, Glykolether) sowie wahlweise u. a. Hautschutzmittel, Farb- und Duftstoffe enthalten. Zur Anwendung im sanitären Bereich als sogenannte Badreiniger sind solche Reinigungsmittel dagegen durch Zusatz von Säuren oft sauer eingestellt, um Kalk und Wasserflecken besser entfernen zu können. Die Verwendung erfolgt meist als ca. 1 %ige Lösung in Wasser, zur lokalen Fleckentfernung auch unverdünnt. Daneben sind gebrauchsfertige Allzweckreiniger als sogenannte Sprühreiniger im Handel.

Derartige wässrige Flüssigreiniger liegen üblicherweise als homogene stabile Lösungen oder Dispersionen vor. Der Einsatz bestimmter, insbesondere hydrophober, Komponenten in solchen Reinigungsmitteln zur Verbesserung der Reinigungsleistung kann jedoch dazu führen, dass diese Homogenität verloren geht und inhomogene Mittel erhalten werden, deren Akzeptanz beim Verbraucher als gering einzuschätzen ist. In solchen Fällen bedarf es der alternativen Formulierung von Mitteln, die trotz ihrer Inhomogenität eine definierte und für den Verbraucher akzeptable äußere Erscheinungs- und Anwendungsform aufweisen.

Darüber hinaus wird heute neben der hohen primären Reinigungswirkung eines solchen Reinigungsmittels zunehmend auch eine antimikrobielle Wirkung erwartet. Hierzu werden in die Reinigungsmittel antimikrobielle Wirkstoffe, beispielsweise oberflächenaktive quaternäre Verbindungen, eingearbeitet. Der Einsatz antimikrobieller Wirkstoffe schränkt die Flexibilität bei der Formulierung eines Reinigungsmittels meist deutlich ein, da beispielsweise der pH-Wert an die antimikrobiellen Wirkstoffe angepasst werden muss und je nach antimikrobiellem Wirkstoff Inkompatibilitäten mit bestimmten weiteren Inhaltsstoffen bestehen, wie die Inkompatibilität von oberflächenaktiven quaternären Verbindungen mit den hoch reinigungswirksamen Aniontensiden. Daher wird die antimikrobielle Wirkung in der Regel auf Kosten der Reinigungswirkung realisiert.

Die europäische Patentanmeldung **116 422** beschreibt ein flüssiges Haar- oder Körpershampoo mit zwei wässrigen Phasen, die durch Schütteln temporär ineinander dispergierbar sind und wobei beide Phasen mit Wasser in beliebigem Verhältnis mischbar sind. Die obere Phase enthält hierbei 8 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, von mindestens einem Tensid und die untere Phase mindestens 6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, an gelöstem Natriumhexametaphosphat der Formel I,



in der n für einen Mittelwert von etwa 12 steht. Optional können in der unteren Phase weitere Builder-Salze enthalten sein. Als Tenside können anionische, kationische, amphotere und/oder nichtionische Tenside enthalten sein, wobei bevorzugt mindestens ein anionisches Tensid enthalten ist.

Aus den deutschen Offenlegungsschriften **195 01 184**, **195 01 187** und **195 01 188** (*Henkel KGaA*) sind Haarbehandlungsmittel in Form eines 2-Phasen-Systems bekannt, die eine Ölphase und eine Wasserphase aufweisen, wobei die Ölphase auf Silikonöl oder Paraffinöl basiert, und durch mechanische Einwirkung kurzzeitig mischbar sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, lagerstabile Mittel mit hoher Reinigungsleistung und antimikrobieller Wirkung zur Reinigung und/oder Desinfektion bzw. Sanitation harter Oberflächen in leicht handhabbarer und für den Verbraucher akzeptabler Form bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein wässriges flüssiges mehrphasiges tensidhaltiges Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wässrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wässrige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen lässt, und das mindestens einen antimikrobiellen Wirkstoff enthält.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Mittels zur Reinigung und/oder Desinfektion bzw. Sanitation harter Oberflächen.

Die Begriffe Desinfektion, Sanitation, antimikrobielle Wirkung und antimikrobieller Wirkstoff haben im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre die fachübliche Bedeutung, die beispielsweise von *K. H. Wallhäuffer* in "Praxis der Sterilisation, Desinfektion – Konservierung : Keimidentifizierung – Betriebshygiene" (5. Aufl. – Stuttgart ; New York : Thieme, 1995) wiedergegeben wird. Während Desinfektion im engeren Sinne der medizinischen Praxis die Abtötung von – theoretisch allen – Infektionskeimen bedeutet, ist unter Sanitation die möglichst weitgehende Eliminierung aller – auch der für den Menschen normalerweise unschädlichen saprophytischen – Keime zu verstehen. Hierbei ist das Ausmaß der Desinfektion bzw. Sanitation von der antimikrobiellen Wirkung des angewendeten Mittels abhängig, die mit abnehmenden Gehalt an antimikrobiellem Wirkstoff bzw. zunehmender Verdünnung des Mittels zur Anwendung abnimmt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter *temporär* zu verstehen, dass vorzugsweise 90 % der Entmischung der durch Schütteln gebildeten Emulsion in die getrennten Phasen bei Temperaturen von etwa 20 °C bis ca. 40 °C innerhalb von 2 Minuten bis 10 Stunden erfolgt und die letzten 2 % der Entmischung in den Phasenzustand vor dem Schütteln innerhalb von weiteren 15 Minuten bis 50 Stunden erfolgen.

Weiterhin ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung – soweit nicht ausdrücklich anders ausgeführt – der Einsatz eines Salzes ebenso möglich wie der Einsatz des

korrespondierenden Säure/Base-Paars des Salzes, der erst *in situ* unter Neutralisation das Salz bzw. dessen Lösung ergibt, auch wenn die jeweilige Alternative in der vorliegenden Lehre nicht immer explizit formuliert wird. In diesem Sinne stellen beispielsweise Natriumcitrat und die Kombination Citronensäure/Natriumhydroxid gleichwertige Alternativen dar.

Kann schließlich im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine bestimmte Komponente zu verschiedenen Zwecken eingesetzt werden, so wird ihr Einsatz nachfolgend gegebenenfalls bewusst wiederholt beschrieben. Dies gilt beispielsweise für Citronensäure, die sowohl als Säure zur pH-Einstellung wie auch als Phasentrennhilfsmittel und Builder eingesetzt werden kann.

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich neben einer antimikrobiellen Wirkung durch eine hohe Reinigungsleistung, insbesondere an fetthaltigen Anschmutzungen, bei verdünnter wie unverdünnter Anwendung aus. Die Mehrphasigkeit, insbesondere Zweiphasigkeit, ermöglicht hierbei die Realisierung von antimikrobieller Wirkung und zugleich hoher Reinigungsleistung. Ein besonderer Vorteil ist das sich positiv auf die Reinigungsleistung auswirkende niedrige Schaumvermögen der erfindungsgemäßen Mittel ohne Zusatz von Schauminhibitoren wie Seifen. Darüber hinaus zeigen die Mittel ein günstiges Rückstandsverhalten. Die einzelnen Phasen im Mittel sind über lange Zeit stabil, ohne dass sich z. B. Ablagerungen bilden, und die Überführung in eine temporäre Emulsion bleibt auch nach häufigem Schütteln reversibel. Weiterhin ermöglichen die Mittel die stabile Einarbeitung von Komponenten, die in einphasigen wässrigen Lösungen oder stabilen Emulsionen bzw. Mikroemulsionen nur durch den Einsatz von Lösungsmitteln, Lösungsvermittlern bzw. Emulgatoren stabil eingearbeitet werden können, insbesondere von den nachfolgend beschriebenen Hydrophobkomponenten und von Parfümölen. Zudem ermöglicht die Mehrphasigkeit, insbesondere Zweiphasigkeit, eine Verbesserung der chemischen Stabilität des Mittels durch die Trennung von Inhaltsstoffen in separate Phasen.

Antimikrobieller Wirkstoff

Das erfindungsgemäße Mittel enthält für die antimikrobielle Wirkung mindestens einen antimikrobiellen Wirkstoff, vorzugsweise ausgewählt aus den Gruppen der Alkohole,

Aldehyde, antimikrobiellen Säuren bzw. deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-Acetale sowie -Formale, Benzamidine, Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone, Phthalimidderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoterer Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propynyl-butyl-carbammat, Iod, Iodophore und Peroxide, insbesondere ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Zitronensäure, Milchsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Thymol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decandiyl-di-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-dihydrochlorid, N,N'-Bis-(4-Chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecandiimidamid, antimikrobiellen quaternären oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidinen, Amphoteren, besonders bevorzugt mindestens eine antimikrobiell wirkende oberflächenaktive quaternäre Verbindung, äußerst bevorzugt mit einer Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe, wie sie beispielsweise *K. H. Wallhäußer* in "Praxis der Sterilisation, Desinfektion – Konservierung : Keimidentifizierung – Betriebshygiene" (5. Aufl. – Stuttgart ; New York : Thieme, 1995) beschreibt.

Besonders bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Mittel mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung (QAV) mit antimikrobieller Wirkung gemäß der allgemeinen Formel $(R^I)(R^{II})(R^{III})(R^{IV})N^+ X^-$, in der R^I bis R^{IV} gleiche oder verschiedene C_1 - C_{22} -Alkylreste, C_7 - C_{28} -Arylreste oder heterozyklische Reste, wobei zwei oder im Falle einer aromatischen Einbindung wie im Pyridin sogar drei Reste gemeinsam mit dem Stickstoffatom den Heterozyklus, z. B. eine Pyridinium- oder Imidazoliniumverbindung, bilden, darstellen und X^- Halogenidionen, Sulfationen, Hydroxidionen oder ähnliche Anionen sind. Für eine optimale antimikrobielle Wirkung weist vorzugsweise wenigstens einer der Reste eine Kettenlänge von 8 bis 18, insbesondere 12 bis 16, C-Atomen auf.

QAV sind durch Umsetzung tertiärer Amine mit Alkylierungsmitteln, wie z. B. Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat, Dodecylbromid, aber auch Ethylenoxid herstellbar. Die Alkylierung von tertiären Aminen mit einem langen Alkyl-Rest und zwei

Methyl-Gruppen gelingt besonders leicht, auch die Quaternierung von tertiären Aminen mit zwei langen Resten und einer Methyl-Gruppe kann mit Hilfe von Methylchlorid unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Amine, die über drei lange Alkyl-Reste oder Hydroxy-substituierte Alkyl-Reste verfügen, sind wenig reaktiv und werden bevorzugt mit Dimethylsulfat quaterniert.

Geeignete QAV sind beispielsweise Benzalkoniumchlorid (N-Alkyl-N,N-dimethylbenzylammoniumchlorid, CAS No. 8001-54-5), Benzalkon B (*m,p*-Dichlorbenzyl-dimethyl-C₁₂-alkylammoniumchlorid, CAS No. 58390-78-6), Benzoxoniumchlorid (Benzyl-dodecyl-bis-(2-hydroxyethyl)-ammoniumchlorid), Cetrimoniumbromid (N-Hexadecyl-N,N-trimethyl-ammoniumbromid, CAS No. 57-09-0), Benzetoniumchlorid (N,N-Dimethyl-N-[2-[2-[*p*-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy]ethoxy]ethyl]-benzylammoniumchlorid, CAS No. 121-54-0), Dialkyldimethylammoniumchloride wie Di-*n*-decyl-dimethyl-ammoniumchlorid (CAS No. 7173-51-5-5), Didecyl-dimethylammoniumbromid (CAS No. 2390-68-3), Dioctyl-dimethyl-ammoniumchlorid, 1-Cetylpyridiniumchlorid (CAS No. 123-03-5) und Thiazolinjodid (CAS No. 15764-48-1) sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugte QAV sind die Benzalkoniumchloride mit C₈-C₁₈-Alkylresten, insbesondere C₁₂-C₁₄-Alkyl-benzyl-dimethylammoniumchlorid.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Mittel als antimikrobielle(n) Wirkstoff(e) mindestens eine antimikrobielle Säure, vorzugsweise organische Säure, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Undecylensäure, Zitronensäure, Milchsäure, Benzoessäure, Salicylsäure, Ameisensäure und Essigsäure sowie deren Mischungen, äußerst bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Milchsäure, Benzoessäure, Salicylsäure und Ameisensäure sowie deren Mischungen, insbesondere Mischungen von Salicylsäure mit Ameisensäure, Milchsäure und/oder Benzoessäure, beispielsweise Mischungen von Salicylsäure mit Ameisensäure.

Der Gehalt an mindestens einem antimikrobiellen Wirkstoff, vorzugsweise mindestens einer oberflächenaktiven quaternären Verbindung und/oder einer antimikrobiellen Säure, insbesondere mindestens einer oberflächenaktiven quaternären Ammoniumverbindung und/oder einer organischen Säure, beträgt üblicherweise 0,1 bis 10 Gew.-%,

vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 2 Gew.-%, beispielsweise 1,5 Gew.-%.

Phasen

Im einfachsten Fall besteht ein erfindungsgemäßes Mittel aus einer unteren kontinuierlichen Phase, die aus der gesamten Phase I besteht, und einer oberen kontinuierlichen Phase, die aus der gesamten Phase II besteht. Eine oder mehrere kontinuierliche Phasen eines erfindungsgemäßen Mittels können jedoch auch Teile einer anderen Phase in emulgierter Form enthalten, so dass in einem solchen Mittel beispielsweise Phase I zu einem Teil als kontinuierliche Phase I vorliegt, die die untere kontinuierliche Phase des Mittels darstellt, und zu einem anderen Teil als diskontinuierliche Phase I in der oberen kontinuierlichen Phase II emulgiert ist. Für Phase II und weitere kontinuierliche Phasen gilt analoges.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die kontinuierlichen Phasen I und II durch eine scharfe Grenzfläche gegeneinander abgegrenzt.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung enthalten eine oder beide der kontinuierlichen Phasen I und II Teile, vorzugsweise 0,1 bis 25 Vol.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der jeweiligen kontinuierlichen Phase, der jeweils anderen Phase als Dispersens. Dabei ist dann die kontinuierliche Phase I bzw. II um den Volumenteil verringert, der als Dispersens in der jeweils anderen Phase verteilt ist. Bevorzugt sind hierbei Mittel, in denen Phase I in Mengen von 0,1 bis 25 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Phase II, in Phase II emulgiert ist.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform der Erfindung liegt neben den kontinuierlichen Phasen I und II ein Teil der beiden Phasen als Emulsion einer der beiden Phasen in der anderen Phase vor, wobei diese Emulsion durch zwei scharfe Grenzflächen, eine obere und eine untere, gegenüber den nicht an der Emulsion beteiligten Teilen der Phasen I und II abgegrenzt ist.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten Phase I und Phase II in einem Volumenverhältnis von 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 75 : 25 bis 25 : 75, insbesondere

65 : 35 bis 35 : 65, besonders bevorzugt 60 : 40 bis 40 : 60, äußerst bevorzugt 55 : 45 bis 45 : 55, beispielsweise 50 : 50.

Tenside

Die erfindungsgemäßen Mittel können als Tensidkomponente ein oder mehrere nichtionische, anionische, amphotere oder kationische Tenside bzw. Tensidgemische aus einer, mehreren oder allen diesen Tensidklassen enthalten. Die Mittel enthalten Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von üblicherweise 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 12 Gew.-%, äußerst bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, wobei ggf. enthaltene antimikrobielle oberflächenaktive Verbindungen mengenmäßig nicht als Tenside sondern als antimikrobielle Wirkstoffe berücksichtigt werden.

Nichtionische Tenside

Geeignete nichtionische Tenside, sogenannte Niotenside, sind beispielsweise C₆-C₂₂-Alkylalkoholpolyglykoether, Alkylpolyglykoside sowie stickstoffhaltige Tenside oder auch Sulfobernsteinsäuredi-C₁-C₁₂-Alkylester bzw. Mischungen davon, insbesondere der ersten beiden. Die Mittel enthalten nichtionische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von üblicherweise 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 14 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 12 Gew.-%, äußerst bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, beispielsweise 8,5 Gew.-%. Vermutlich tragen Niotenside mit ihrem nichtionischen Charakter vorteilhaft dazu bei, dass die einzelnen Phasen im Mittel über lange Zeit stabil sind, ohne dass sich z. B. Ablagerungen bilden, und die Überführung in eine temporäre Emulsion auch nach häufigem Schütteln reversibel bleibt.

C₆-C₂₂-Alkylalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykoether stellen bevorzugte bekannte nichtionische Tenside dar. Sie können durch die Formel II, $R^1O-(CH_2CH(CH_3)O)_p(CH_2CH_2O)_e-H$, beschrieben werden, in der R¹ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18, insbesondere 10 bis 16, Kohlenstoffatomen, *p* für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und *e* für Zahlen von 1 bis 20 steht.

Die C₆-C₂₂-Alkylalkoholpolyglykoether der Formel II kann man durch Anlagerung von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid an Alkylalkohole, vorzugsweise an Oxoalkohole, die verzweigt-kettigen durch die Oxosynthese erhältlichen primären Alkohole, oder an Fettalkohole, insbesondere an Fettalkohole, erhalten. Typische Beispiele sind Polyglykoether der Formel II, in der R¹ für einen Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, *p* für 0 bis 2 und *e* für Zahlen von 2 bis 7 steht. Bevorzugte Vertreter sind beispielsweise C₁₀-C₁₄-Fettalkohol+1PO+6EO-ether (*p* = 1, *e* = 6), C₁₂-C₁₆-Fettalkohol+5.5-EO (*p* = 0, *e* = 5,5), C₁₂-C₁₈-Fettalkohol+7EO-ether (*p* = 0, *e* = 7) und Isodecanol+6-EO (R¹ = Isomerengemisch von C₁₀-Oxoalkoholresten, *p* = 0, *e* = 6) sowie deren Mischungen. In bevorzugten Mischungen ist mindestens ein Vertreter der Formel II mit einem linearen Alkylrest R¹ mit mindestens einem Vertreter der Formel II mit einem verzweigten Alkylrest R¹ kombiniert, beispielsweise C₁₂-C₁₆-Fettalkohol+5.5-EO und Isodecanol+6-EO. Hierbei ist es weiterhin bevorzugt, dass der lineare Alkylrest mehr Kohlenstoffatome als der verzweigte Alkylrest umfasst.

Es können auch endgruppenverschlossene C₆-C₂₂-Alkylalkoholpolyglykoether eingesetzt werden, d.h. Verbindungen in denen die freie OH-Gruppe in der Formel II verethert ist. Die endgruppenverschlossenen C₆-C₂₂-Alkylalkoholpolyglykoether können nach einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Vorzugsweise werden C₆-C₂₂-Alkylalkoholpolyglykoether in Gegenwart von Basen mit Alkylhalogeniden, insbesondere Butyl- oder Benzylchlorid, umgesetzt. Typische Beispiele sind Mischether der Formel II, in der R¹ für einen technischen Fettalkoholrest, vorzugsweise C_{12/14}-Kokosalkylrest, *p* für 0 und *e* für 5 bis 10 stehen, die mit einer Butylgruppe verschlossen sind.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind weiterhin Alkylpolyglykoside (APG) der Formel III, R²O[G]_x, in der R² für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, [G] für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest und *x* für eine Zahl von 1 bis 10 stehen. APG sind nichtionische Tenside und stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Die Indexzahl *x* in der allgemeinen Formel III gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad) an, d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden, und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während *x*

in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte $x = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert x für ein bestimmtes Alkylglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad x von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt. Als glykosidische Zucker wird vorzugsweise Xylose, insbesondere aber Glucose verwendet.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^2 (Formel III) kann sich von primären Alkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise im Verlauf der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der ROELENSchen Oxosynthese anfallen.

Vorzugsweise leitet sich der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^2 aber von Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol oder Oleylalkohol ab. Weiterhin sind Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol sowie deren technische Gemische zu nennen.

Als weitere nichtionische Tenside können stickstoffenthaltende Tenside enthalten sein, z. B. Fettsäurepolyhydroxyamide, beispielsweise Glucamide, und Ethoxylate von Alkylaminen, vicinalen Diolen und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, besitzen. Der Ethoxylierungsgrad dieser Verbindungen liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Bevorzugt sind Ethanolamid-Derivate von Alkansäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 16 C-Atomen. Zu den besonders geeigneten Verbindungen gehören die Laurinsäure-, Myristinsäure- und Palmitinsäuremonoethanolamide.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel ein oder mehrere nichtionische Tenside, vorzugsweise C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykolether und/oder Alkylpolyglykoside, insbesondere C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykolether.

Anionische Tenside

Geeignete Aniontenside sind die bevorzugten C₆-C₂₂-Alkylsulfate, C₆-C₂₂-Alkylethersulfate, d.h. die Sulfatierungsprodukte der Alkoholether der Formel II, und/oder anionaktive Sulfonsäuren bzw. ihre Salze, die Sulfonate, aber auch C₆-C₂₂-Carbonsäureamidethersulfate, Sulfobernsteinsäuremono-C₁-C₁₂-Alkylester, C₆-C₂₂-Alkylpolyglykolethercarboxylate, C₆-C₂₂-N-Acyltauride, C₆-C₂₂-N-Sarkosinate und C₆-C₂₂-Alkylisethionate bzw. deren Mischungen.

Anionaktive Sulfonsäuren im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre sind Sulfonsäuren der Formel R-SO₃H, die einen teilweise bzw. vollständig geradkettigen und/oder verzweigten und/oder cyclischen sowie teilweise bzw. vollständig gesättigten und/oder ungesättigten und/oder aromatischen C₆₋₃₂-Kohlenwasserstoffrest R tragen, beispielsweise C₆₋₂₂-Alkylsulfonsäuren, C₆₋₂₂-α-Olefinsulfonsäuren, sulfonierte C₆-C₂₂-Fettsäuren und C₁₋₂₂-Alkyl-C₆₋₁₀-arensulfonsäuren wie C₁₋₂₂-Alkylbenzolsulfonsäuren oder C₁₋₂₂-Alkyl-naphthalinsulfonsäuren, vorzugsweise lineare C₈₋₁₆-Alkylbenzolsulfonsäuren, insbesondere lineare C₁₀₋₁₄-Alkyl-, C₁₀₋₁₃-Alkyl- und C₁₂-Alkylbenzolsulfonsäuren.

Die Aniontenside werden in Form ihrer Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium-, Kalium- und Magnesiumsalze, wie auch Ammonium- und Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylammoniumsalze sowie im Falle der anionaktiven Sulfonsäuren auch in Form der Säure, z. B. Dodecylbenzolsulfonsäure, C₁₀-C₁₃-Alkylbenzolsulfonsäure und/oder C₁₀-C₁₄-Alkylbenzolsulfonsäure, eingesetzt. Beim Einsatz von Sulfonsäure wird diese üblicherweise *in situ* mit einer oder mehreren entsprechenden Basen, z. B. Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, insbesondere Natrium-, Kalium- und Magnesiumhydroxid, sowie Ammoniak oder Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylamin, – je nach einzustellendem pH-Wert des Mittels teilweise oder vollständig – zu den vorgenannten Salzen neutralisiert. Die Mittel enthalten ein oder mehrere anionische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,7 bis 5 Gew.-%, beispielsweise 1 oder 1,2 Gew.-%.

Beim Einsatz der besonders bevorzugten Alkylbenzolsulfonsäuren kann es, insbesondere bei einem hohen Gehalt an Natriumchlorid und/oder bei der pH-Einstellung mit

Natriumhydroxid, zu Trübungen im Bereich der Grenzschicht zwischen den Phasen I und II kommen. Diesem Problem wirkt der Einsatz von Citronensäure bzw. Citrat entgegen. Eine weitere Verbesserung tritt bei der Neutralisation der Alkylbenzolsulfonsäure mit Kaliumhydroxid ein, das sich diesbezüglich besonders positiv auf die Phasentrennung, die Klarheit der Phasen und die Schärfe sowie Trübungsarmut bzw. -freiheit der Phasengrenzschicht auswirkt.

Wegen ihrer schaumdämpfenden und verdickenden Eigenschaften können die erfindungsgemäßen Mittel auch Seifen, d.h. Alkali- oder Ammoniumsalze gesättigter oder ungesättigter C₆-C₂₂-Fettsäuren, enthalten. Die Seifen können in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-%, eingesetzt werden.

Beim Einsatz kationischer antimikrobieller Wirkstoffe wie oberflächenaktiven quaternären Verbindungen, insbesondere quaternären Ammoniumverbindungen, enthalten die Mittel bevorzugt jedoch gemäß den vorangehenden Mengenangaben möglichst wenig anionische Tenside einschließlich Seifen und sind in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gänzlich frei von anionischen Tensiden einschließlich Seifen, da diese häufig mehr oder weniger unverträglich mit den antimikrobiell wirkenden quaternären Verbindungen sind. Dabei ist es für den Fachmann selbstverständlich, dass er die Verträglichkeit der anionischen Tenside mit den antimikrobiellen Wirkstoffen hinsichtlich der keimreduzierenden Wirkung verifizieren muss.

Amphotere Tenside

Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel $R^3)(R^4)(R^5)N^+CH_2COO^-$, in der R^3 einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^4 sowie R^5 gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C₁₀-C₂₂-Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C₁₁-C₁₇-Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain. Die Mittel enthalten ein oder mehrere amphotere Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%.

Kationische Tenside

Geeignete Kationtenside sind beispielsweise die vorstehend beschriebenen oberflächenaktiven quaternären Verbindungen, insbesondere die oberflächenaktiven quaternären Ammoniumverbindungen. Sofern oberflächenaktive quaternäre Verbindungen nicht bereits als antimikrobielle Wirkstoffe enthalten sind, enthalten die Mittel ein oder mehrere kationische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%.

Hydrophobkomponenten

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel eine oder mehrere Hydrophobkomponenten. Die hydrophoben Komponenten verbessern nicht nur die Reinigungswirkung gegenüber hydrophoben Verunreinigungen wie Fettschmutz, sondern wirken sich zudem positiv auf die Phasentrennung und deren Reversibilität aus. Hier ermöglicht die definiert inhomogene Form der erfindungsgemäß mehrphasigen Mittel eine stabile Einarbeitung – insbesondere auch in größeren Mengen – der Hydrophobkomponenten, die in einphasigen wässrigen Lösungen oder stabilen Emulsionen bzw. Mikroemulsionen nur durch den Einsatz von Lösungsmitteln, Lösungsvermittlern bzw. Emulgatoren in zumeist sehr begrenzten Mengen stabil eingearbeitet werden können.

Geeignete Hydrophobkomponenten sind beispielsweise Dialkylether mit gleichen oder verschiedenen C₄- bis C₁₄-Alkylresten, insbesondere linearer Dioctylether; mit aliphatischen oder aromatischen Alkoholen, z. B. Methanol, Ethanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol, *tert*-Butanol oder Phenol, oder Carbonsäuren, z. B. Essig- oder Kohlensäure, veretherte- veresterte und/oder veretheresterte monomere oder homo- oder heteropolymere, insbesondere monomere sowie homodi- und trimere, C₂-C₄-Alkylenglykole, beispielsweise die unter dem Handelsnamen *Dowanol*[®] von der Fa. *Dow Chemical* sowie die unter den Handelsnamen *Arcosolv*[®] und *Arconate*[®] von der Fa. *Arco Chemical* vertriebenen und nachfolgend mit ihrem INCI-Namen gemäß dem *International Dictionary of Cosmetic Ingredients* von *The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA)* bezeichneten Produkte, z. B. Butoxydiglycol (*Dowanol*[®] DB),

Methoxydiglycol (*Dowanol*[®] DM), PPG-2 Methyl Ether (*Dowanol*[®] DPM), PPG-2 Methyl Ether Acetate (*Dowanol*[®] DPMA), PPG-2 Butyl Ether (*Dowanol*[®] DPnB), PPG-2 Propyl Ether (*Dowanol*[®] DPnP), Butoxyethanol (*Dowanol*[®] EB), Phenoxyethanol (*Dowanol*[®] EPh), Methoxyisopropanol (*Dowanol*[®] PM), PPG-1 Methyl Ether Acetate (*Dowanol*[®] PMA), Butoxyisopropanol (*Dowanol*[®] PnB), Propylene Glycol Propyl Ether (*Dowanol*[®] PnP), Phenoxyisopropanol (*Dowanol*[®] PPh), PPG-3 Methyl Ether (*Dowanol*[®] TPM) und PPG-3 Butyl Ether (*Dowanol*[®] TPnB) sowie Ethoxyisopropanol (*Arcosolv*[®] PE), *tert*-Butoxyisopropanol (*Arcosolv*[®] PTB), PPG-2 *tert*-Butyl Ether (*Arcosolv*[®] DPTB) und Propylencarbonat (*Arconate*[®] PC), insbesondere PPG-2 Propyl Ether (Dipropylenglykol-*n*-butylether, *Dowanol*[®] DPnP); Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 100 bis 300 °C, insbesondere 140 bis 280 °C, z. B. aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 145 bis 200 °C, Isoparaffine mit einem Siedebereich von 200 bis 260 °C; etherische Öle, insbesondere Limonen und das aus Kiefernwurzeln und -stubben extrahierte Pine Oil; und auch Mischungen dieser Hydrophobkomponenten, insbesondere Mischungen von zwei oder drei der genannten Hydrophobkomponenten.

Bevorzugte Gemische von Hydrophobkomponenten sind Gemische von verschiedenen Dialkylethern, von Dialkylethern und veretherten bzw. veresterten mono- oder polymeren C₂-C₄-Alkylenglykolen, von Dialkylethern und Kohlenwasserstoffen, von Dialkylethern und etherischen Ölen, von Kohlenwasserstoffen und etherischen Ölen, von Dialkylethern und Kohlenwasserstoffen und etherischen Ölen und von diesen Gemischen. Besonders bevorzugte Gemische von Hydrophobkomponenten sind Gemische von Dialkylethern und veretherten bzw. veresterten mono- oder polymeren C₂-C₄-Alkylenglykolen, beispielsweise von Di-*n*-octylether und Dipropylenglykol-*n*-butylether (PPG-2 Propyl Ether).

Die Mittel enthalten Hydrophobkomponenten in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 3 bis 8 Gew.-%, z. B. 5 Gew.-%.

Phasentrennhilfsmittel

Die erfindungsgemäßen Mittel können ein oder mehrere Phasentrennhilfsmittel enthalten. Geeignete Phasentrennhilfsmittel sind beispielsweise die Alkalimetall- und Erdalkalimetallhalogenide, insbesondere -chloride, und -sulfate sowie -nitrate, insbesondere Natrium- und Kaliumchlorid und -sulfat, sowie Ammoniumchlorid und -sulfat bzw. deren Mischungen. Solche Salze unterstützen als – die Ionenstärke erhöhende – starke Elektrolyte die Phasentrennung durch den Salzeffekt. Hierbei hat sich Natriumchlorid als besonders wirksam erwiesen. Die Mittel enthalten Phasentrennhilfsmittel in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 15 Gew.-%, äußerst bevorzugt 5 bis 12 Gew.-%.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß auch der Einsatz von Säuren, vorzugsweise organische Säuren wie Carbonsäuren und/oder anorganische Säuren, insbesondere bevorzugt wenigstens eine Säure, ausgewählt aus der Gruppe Salicylsäure, Milchsäure, Benzolsäure und Borsäure die Phasentrennung der Mittel stabilisiert.

Bei Zusatz von zusätzlichen Säuren läßt sich beispielsweise der Anteil an Citronensäure reduzieren, wobei eine stabile Phasentrennung des Reinigungsmittels aufrechterhalten wird.

Bei Verwendung von 13 Gew.-% Citronensäure, 9 Gew.-% Monoethanolamin, bezogen auf die Reinigungsmittelzusammensetzung, und Gegenwart von Na-Benzolat kann man eine Phasenauftrennung der Reinigungsmittelzusammensetzung von etwa 1/3 untere zu etwa 2/3 obere Phase erhalten.

Bei Verwendung von Milchsäure läßt sich bei gleichen Citronensäuregehalten das Phasenverhältnis des Reinigungsmittels auf etwa 40 Teile untere und 60 Teile obere Phase einstellen.

Durch eine Verringerung des Wasseranteils der Reinigungsmittelzusammensetzung läßt sich das Phasenverhältnis bei einem Anteil von 12 Gew.-% Citronensäure und einer geeigneten Menge Monoethanolamin auf 30 Teile obere und 70 Teile untere Phase verschieben.

Bei Verwendung von 3 Gew.-% Na-Benzolat, 14-Gew.-% Citronensäure und 10 Gew.-% Monoethanolamin läßt sich ein Phasenverhältnis der Reinigungsmittelzusammensetzung von 1:1 herstellen. Bei Verwendung von 3 Gew.-% Milchsäure, 13 Gew.-% Citronensäure und 12 Gew.-% Monoethanolamin läßt sich der Anteil der unteren Phasen vergrößern.

Builder

Weiterhin enthält das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise ein oder mehrere Builder, insbesondere zur Verbesserung der Reinigungsleistung. Geeignete Builder sind beispielsweise Alkalimetallcitrate, -gluconate, -nitrilotriacetate, -carbonate und -bicarbonate, insbesondere Natriumcitrat, -gluconat, und -nitrilotriacetat sowie Natrium- und Kaliumcarbonat und -bicarbonat, sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, insbesondere Natrium- und Kaliumhydroxid, Ammoniak und Amine, insbesondere Mono- und Triethanolamin, bzw. deren Mischungen. Hierzu zählen auch die Salze der Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Weinsäure und Benzolhexacarbonsäure sowie Aminotrimethylenphosphonsäure, Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure), 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, Phosphonate und Phosphate, beispielsweise die Natriumsalze der Methandiphosphonsäure, das als Natriumtripolyphosphat geläufige Pentanatriumtriphosphat oder

Natriumhexametaphosphat wie etwa eine Mischung kondensierter Orthophosphate der Formel I, in der n für einen Mittelwert von etwa 12 steht.

Besonders bevorzugte Builder sind die Citronensäure bzw. die Citrate, insbesondere Natriumcitrat, und die Aminotrimethylenphosphonsäure sowie deren Mischungen, in denen das Gewichtsverhältnis von Citronensäure bzw. Citrat, bezogen auf Citronensäure, zu Aminotrimethylenphosphonsäure vorzugsweise 1 zu 10 bis 100 zu 1, insbesondere 1 zu 1 bis 40 zu 1, besonders bevorzugt 2 zu 1 bis 20 zu 1, äußerst bevorzugt 5 zu 1 bis 10 zu 1, beispielsweise 8 zu 1, beträgt.

Soll der Builder zudem als pH-stabilisierender Puffer wirken, so werden Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate und -bicarbonate, vorzugsweise Natriumcarbonat (Soda), bevorzugt, insbesondere zusammen mit Citronensäure bzw. – ggf. *in situ* aus Citronensäure und Hydroxid erzeugtem – Citrat, z. B. Natrium- oder Kaliumcitrat, besonders bevorzugt zusammen mit der zuvor beschriebenen Mischung von Citronensäure bzw. Citrat und Aminotrimethylenphosphonsäure.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei den Citraten – soweit nicht ausdrücklich anders angegeben – um die Salze der dreifach deprotonierten Citronensäure. Aber auch die Mono- und Dihydrogencitrate sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Die Mittel enthalten Builder in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 12 Gew.-%, äußerst bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, beispielsweise 7,3 Gew.-%. Hierbei können die genannten Salze auch in Form ihrer korrespondierenden Säuren bzw. Basen eingesetzt werden, die dann je nach einzustellendem pH-Wert teilweise oder vollständig neutralisiert werden. Genauso können die genannten Säuren in Form ihrer Salze, vorzugsweise ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- sowie Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumsalze, insbesondere Mono-, Di- bzw. Triethanolammoniumsalze, oder deren Mischungen, insbesondere ihrer Natriumsalze, eingesetzt werden, beispielsweise Citronensäure in Form ihres Monohydrats Citronensäure·1H₂O anstelle von Citrat. Die Buildersalze wirken hierbei zusätzlich als Phasentrennhilfsmittel. Die komplexierenden Builder dienen insbesondere auch dazu, bei

der Verwendung der Mittel mit hartem Wasser eine klare Anwendungslösung zu gewährleisten.

Ein bevorzugter Builder ist – ggf. *in situ* aus Citronensäure und Hydroxid erzeugtem – Citrat aus der Gruppe der Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- sowie Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumcitrate, vorzugsweise Mono-, Di- bzw.

Triethanolammoniumcitrate, oder deren Mischungen, insbesondere Natriumcitrat und/oder Kaliumcitrat, da Citrate in sich Builder- und

Phasentrennhilfsmittleigenschaften in besonders vorteilhafter Weise vereinen.

Ein vorteilhafter alkalischer Builder ist Kaliumhydroxid, da es sich besonders positiv auf die Phasentrennung, die Klarheit und Farbbrillanz der Phasen sowie die Schärfe und Trübungsarmut bzw. -freiheit der Phasengrenzschicht auswirkt.

Parfümöle

Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Mittel weiterhin ein oder mehrere Parfümöle, da sie neben der Duftwirkung die Phasentrennung unterstützen und die Reinigungsleistung – insbesondere in Mengen über 0,9 Gew.-% – deutlich verbessern. Gerade Parfümöle bereiten bei der Einarbeitung, insbesondere größerer Mengen, in einphasige wässrige Lösungen oder stabile Emulsionen bzw. Mikroemulsionen regelmäßig Probleme und machen den Einsatz von Lösungsmitteln, Lösungsvermittlern bzw. Emulgatoren erforderlich, ohne jedoch größere Parfümölgehalte stabilisieren zu können. Hier kommt der große Vorteil der definiert inhomogenen Form der erfindungsgemäß mehrphasigen Mittel zum Tragen, die eine stabile Einarbeitung der Parfümöle, insbesondere auch in größeren Mengen, ermöglicht.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend die Verwendung von Parfümölen in einem flüssigen mehrphasigen Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wässrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wässrige oder nichtwässrige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen lässt, zur Verbesserung der Reinigungsleistung. Bei dem verwendungsgemäßen Mittel handelt es sich vorzugsweise um ein wässriges flüssiges mehrphasiges tensidhaltiges Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wässrige Phase I sowie eine mit

dieser Phase nicht mischbare obere wässrige Phase II aufweist, insbesondere um ein erfindungsgemäßes Mittel.

Den Komponenten der im folgenden beschriebenen geeigneten Parfümöle sind in Klammern gesetzte Zahlen nachgeordnet, z. B. "(5,0)", bei denen es sich um beispielhafte Angaben zur Zusammensetzung des jeweiligen Parfümöls in Gew.-%, bezogen auf das Parfümöl, handelt. So bedeutet "Geraniol (105,0)", dass das Parfümöl Geraniol z. B. in einer Menge von 105,0 Gew.-% enthalten kann.

Ein geeignetes Parfümöl mit einer frisch fruchtigen Duftnote enthält beispielsweise Dynascone 10 (5,0), Cyclovertal (7,5), Hexylacetat (35,0), Allylheptanoat (200,0), Amylbutyrat (5,0), Prenylacetate (10,0), Aldehyd C 14 SOG (70,0), Manzanate (15,0), Melusat (30,0), Ortho tert Butylcyclohexylacetat (200,0), Zimtaldehyd (5,0), Isobornylacetat (10,0), Dihydrofloriffone TD (2,5), Floramat (100,0), Phenylethylalkohol (30,0), Geraniol (105,0), Cyclohexylsalicylat (150,0) und Citronellol (20,0).

Ein geeignetes Parfümöl mit einer frischen, blumigen Duftnote enthält beispielsweise Bergamotteöl (250,0), Citronenöl Messina (50,0), Citronellal (2,0), Orangenöl süß (50,0), Lavendelöl (50,0), Terpeneol (50,0), Lilial (100,0), Phenylethylalkohol (80,0), Citronellol (100,0), Geraniol (20,0), Benzylacetat (60,0), Isoraldein 70 (50,0), Ylang (30,0), Ambroxan 10% in IPM (1,0), Heliotropin (47,0) und Habanolide (60,0).

Ein geeignetes Parfümöl mit agrumiger Duftnote enthält beispielsweise Orangenöl (710,0), α -Pinen (130,0), β -Pinen (20,0), γ -Terpinen (95,0) und Litsea Cubeba Öl (55,0).

Der Gehalt an einem oder mehreren Parfümölen beträgt üblicherweise 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,5 bis 4 Gew.-%, äußerst bevorzugt 2 bis 3 Gew.-%, z. B. 2,5 Gew.-%.

Enzyme

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält das Mittel ein oder mehrere Enzyme.

Geeignet sind die in Wasch- und Reinigungsmitteln üblichen Enzyme, beispielsweise Proteasen (z. B. *BLAP 260 L*[®], *BLAP S 260 SLD*[®], *BLAP S 260 ALD*[®], *BLAP S 260 LD*[®]

und *BLAP S 260*[®] der Fa. *Biozym* oder *Durazym*[®], *Savinase*[®] und *Alcalase*[®] der Fa. *Novo Nordisk*), Amylasen (z. B. *Termamyl*[®] der Fa. *Novo Nordisk*), Cellulasen (z. B. *KAC 500*[®] der Fa. *Kao*, *Celluzyme*[®] der Fa. *Novo Nordisk*), Lipasen (z. B. *Lipolase 100 L*[®] und *Lipolase 100 T*[®] der Fa. *Novo Nordisk*) und Peroxidasen sowie Reduktasen.

Die nichtionischen Tenside im allgemeinen und die Alkylpolyglycoside im speziellen verbessern die Lagerstabilität der enzymhaltigen Ausführungsform ebenso wie die Citronensäure bzw. ihre Salze und auch die Hydrophobkomponenten, insbesondere die – ggf. veretherten oder veresterten – mono- oder polymeren C₂-C₄-Alkylenglykole, z. B. die unter den Handelsnamen *Dowanol*[®], *Arcosolv*[®] und *Arconate*[®] vertriebenen Produkte sowie Polyethylenglykole und deren Derivate. Hierbei wirkt sich die erfindungsgemäße Mehrphasigkeit des Mittels vorteilhaft auf die Stabilität der Enzyme aus, die vermutlich auf die Anreicherung der Enzyme in der an den vorgenannten stabilisierenden Komponenten reicheren und – im Sinne der Ionenstärke – weniger ionischen oberen Phase II zurückzuführen ist.

pH-Wert

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel kann über einen weiten Bereich vom stark Säuren über die Neutralität bis ins hoch Alkalische variiert werden, bevorzugt ist jedoch ein Bereich von 1 bis 12, insbesondere 2 bis 11. Hierbei ist die – dem Fachmann entweder bekannte oder aber durch Routineversuche zugängliche – pH-Abhängigkeit der antimikrobiellen Wirkung des/der eingesetzten antimikrobiellen Wirkstoffe(s) zu berücksichtigen. So ist der pH-Wert möglichst optimal für die antimikrobielle Wirkung des/der jeweiligen antimikrobiellen Wirkstoffe(s) und/oder bei Vorgabe eines bestimmten pH-Wertes für einen bestimmten Reinigungszweck der/die antimikrobielle(n) Wirkstoff(e) entsprechend zu wählen. Unter dem *pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel* ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung der pH-Wert des Mittels in Form der temporären Emulsion zu verstehen.

In einer neutralen Ausführungsform beträgt der pH-Wert über 6 bis unter 8, vorzugsweise 6,5 bis 7,5 und insbesondere etwa 7.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Mittel alkalisch eingestellt mit einem pH-Wert von 8 bis 12, vorzugsweise 8 bis 11, insbesondere 8 bis 10,5,

beispielsweise zwischen 8 und 9, z. B. 8,3, für mäßige Alkalinität oder über 9 bis 10,5, 11 oder sogar 12, z. B. 10, für stärkere Alkalinität. Dies ist insbesondere beim Einsatz antimikrobieller quaternärer Verbindungen bevorzugt, da deren antimikrobielle Wirkung in der Regel mit steigendem pH-Wert zunimmt, während sie im sauren Bereich unterhalb einem pH-Wert von 3 gelegentlich völlig fehlt.

Als pH-Regulatoren eignen sich einerseits Säuren wie die Mineralsäuren, z. B. Salzsäure, insbesondere aber Citronensäure, und andererseits die vorgenannten alkalischen Builder, vorzugsweise Natriumhydroxid, insbesondere jedoch aufgrund der bereits genannten Vorzüge Kaliumhydroxid.

Zur Stabilisierung bzw. Pufferung des pH-Wertes enthält das erfindungsgemäße Mittel in einer besonderen Ausführungsform geringe Mengen an entsprechenden Puffersubstanzen, in der beschriebenen alkalischen Ausführungsform beispielsweise Soda oder Natriumbicarbonat.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Mittel sauer eingestellt mit einem pH-Wert von 1 bis 6, vorzugsweise 2 bis 6, insbesondere 3 bis 5,5, besonders bevorzugt 3,5 bis 5, beispielsweise 4, 4,4 oder 4,5. Zur Einstellung eines solchen pH-Wertes enthalten die Mittel mindestens eine Säure. Geeignet sind anorganische Säuren, beispielsweise die Mineralsäuren, z. B. Salzsäure, und organische Säuren, beispielsweise gesättigte oder ungesättigte C₁₋₆-Mono-, -Di- sowie -Tricarbonsäuren und -hydroxycarbonsäuren mit einer oder mehreren Hydroxygruppen, z. B. Citronensäure, Maleinsäure, Ameisensäure und Essigsäure, Amidoschwefelsäure, C₆₋₂₂-Fettsäuren und anionaktive Sulfonsäuren, sowie deren Mischungen, z. B. das unter dem Handelsnamen *Sokalan*[®] DCS von der Fa. BASF erhältliche Bernsteinsäure-Glutarinsäure-Adipinsäure-Gemisch. Besonders bevorzugte Säuren sind die Citronensäure, vorzugsweise eingesetzt in Form ihres Monohydrats Citronensäure·1H₂O, und die anionaktiven Sulfonsäuren sowie Kombinationen von Citronensäure mit einer oder mehreren anionaktiven Sulfonsäuren, insbesondere mit Alkylarensulfonsäuren. Die Citronensäure vereint in sich in vorteilhafter Weise Säure-, Builder- und Phasentrennhilfsmiteigenschaften, während die anionaktiven Sulfonsäuren zugleich als Säure und anionisches Tensid wirken. Gegebenenfalls können zusätzlich ein oder mehrere Alkalien eingesetzt werden, beispielsweise die Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und

Ammoniumhydroxide und -carbonate sowie Ammoniak, vorzugsweise Natrium- und Kaliumhydroxid, wobei Kaliumhydroxid besonders bevorzugt ist.

Viskosität

Die Viskosität des erfindungsgemäßen Mittels beträgt bei 20 °C vorzugsweise 5 bis 1.000 mPa·s, insbesondere 10 bis 500 mPa·s, besonders bevorzugt 10 bis 200 mPa·s, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter der Fa. *Brookfield* vom Typ *LVT* oder *LVDV-II+* mit *Small Sample Adapter* bei einer Drehzahl von 30 min^{-1} , wobei die als Meßkörper verwendete Spindel nach *Brookfield* so zu wählen ist, dass das Drehmoment in einem günstigen Bereich liegt und der Meßbereich nicht überschritten wird. In diesem Rahmen wird Spindel 31 bevorzugt und – falls bei Viskositäten oberhalb von etwa 240 mPa·s erforderlich – vorzugsweise auf Spindel 25 zurückgegriffen.

Verdickungsmittel

Zur Einstellung der Viskosität kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Verdickungsmittel, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, enthalten.

Geeignete Verdickungsmittel sind organische natürliche Verdickungsmittel (Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein), organische abgewandelte Naturstoffe (Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose und dergleichen, Kernmehlether), organische vollsynthetische Verdickungsmittel (Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide) und anorganisch Verdickungsmittel (Polykieselsäuren, Tonminerale wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuren).

Zu den Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen zählen beispielsweise die hochmolekulare mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzten Homopolymere der Acrylsäure (*INCI-Bezeichnung gemäß International Dictionary of Cosmetic Ingredients der The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA)*: Carbomer), die auch als

Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind u. a. von der Fa. *BFGoodrich* unter dem Handelsnamen *Carbopol*[®] erhältlich, z. B. *Carbopol*[®] 940 (Molekulargewicht ca. 4.000.000), *Carbopol*[®] 941 (Molekulargewicht ca. 1.250.000) oder *Carbopol*[®] 934 (Molekulargewicht ca. 3.000.000). Weiterhin fallen darunter folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (*INCI* Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (*CAS*-Bezeichnung gemäß *Chemical Abstracts Service*: 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (*CAS* 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. *Rohm & Haas* unter den Handelsnamen *Aculyn*[®] und *Acusol*[®] erhältlich sind, z. B. die anionischen nicht-assoziativen Polymere *Aculyn*[®] 33 (vernetzt), *Acusol*[®] 810 und *Acusol*[®] 830 (*CAS* 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C₁₀₋₃₀-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (*INCI* Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. *BFGoodrich* unter dem Handelsnamen *Carbopol*[®] erhältlich sind, z. B. das hydrophobierte *Carbopol*[®] ETD 2623 und *Carbopol*[®] 1382 (*INCI* Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie *Carbopol*[®] AQUA 30 (früher *Carbopol*[®] EX 473).

Bevorzugte Verdickungsmittel sind die Polysaccharide und Heteropolysaccharide, insbesondere die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guaran, Tragacant, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, z. B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulosederivate, können alternativ, vorzugsweise aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, z. B. Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethyl-methyl-cellulose oder Celluloseacetat.

Ein besonders bevorzugtes Polymer ist das mikrobielle anionische Heteropolysaccharid Xanthan Gum, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von 2 bis 15×10^6 produziert wird und beispielsweise von der Fa. *Kelco* unter dem Handelsnamen *Keltrol*[®] erhältlich ist, z. B. als cremefarbenes Pulver *Keltrol*[®] T (Transparent) oder als weißes Granulat *Keltrol*[®] RD (Readily Dispersable).

Hilfs- und Zusatzstoffe

Neben den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie sie in derartigen Mitteln üblich sind. Hierzu zählen insbesondere Polymere, Soil-Release-Wirkstoffe, Lösungsmittel (z. B. Ethanol, Isopropanol, Glykolether), Lösungsvermittler, Hydrotrope (z. B. Natriumcumolsulfonat, Octylsulfat, Butylglucosid, Butylglykol), Reinigungsverstärker, Desinfektionsmittel, Antistatika, Konservierungsmittel (z. B. Glutaraldehyd), Bleichsysteme und Farbstoffe sowie Trübungsmittel oder auch Hautschutzmittel, wie sie in **EP-A-522 556** beschrieben sind. Die Menge an derartigen Zusätzen liegt üblicherweise nicht über 12 Gew.-% im Reinigungsmittel. Die Untergrenze des Einsatzes hängt von der Art des Hilfs- und Zusatzstoffes ab und kann beispielsweise bei Farbstoffen bis zu 0,001 Gew.-% und darunter betragen. Vorzugsweise liegt die Menge an Hilfs- und Zusatzstoffen zwischen 0,01 und 7 Gew.-%, insbesondere 0,1 und 4 Gew.-%.

Ein bevorzugter Hilfs- und Zusatzstoff sind Farbstoffe, da durch ihren Zusatz die Phasen unterschiedlich angefärbt werden können, was die visuelle Wahrnehmung der getrennten Phasen wie auch Verfolgung der Emulsionsbildung bzw. -auftrennung erleichtert, und so die Handhabung des Mittels noch leichter gestaltet wird.

Die erfindungsgemäßen Mittel können durch Aufmischen unmittelbar aus ihren Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion hergestellt werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Mittels durch Aufmischen unmittelbar aus seinen Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion.

Die reversible Phasentrennung wird durch das komplexe Zusammenspiel einer Reihe von Komponenten verursacht und in ihrer Charakteristik bestimmt. Das vorhandene Tensid kann bereits zur erfindungsgemäßen Phasentrennung führen. Gegebenenfalls bewirkt erst der zusätzliche Einsatz von Hydrophobkomponente, Builder und/oder Parfüm die Phasentrennung. Andernfalls ist der Einsatz von Phasentrennhilfsmittel erforderlich.

Das erfindungsgemäße Mittel ist sprühbar und kann daher in einem Sprühspender eingesetzt werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Erzeugnis, enthaltend ein erfindungsgemäßes Mittel und einen Sprühspender. Bevorzugt ist der Sprühspender ein manuell aktivierter Sprühspender, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Aerosolsprühspender, selbst Druck aufbauende Sprühspender, Pumpsprühspender und Triggersprühspender, insbesondere Pumpsprühspender und Triggersprühspender mit einem Behälter aus transparentem Polyethylen oder Polyethylenterephthalat. Sprühspender werden ausführlicher in der WO 96/04940 (*Procter & Gamble*) und den darin zu Sprühspendern zitierten US-Patenten, auf die in dieser Hinsicht sämtlich Bezug genommen und deren Inhalt hiermit in diese Anmeldung aufgenommen wird, beschrieben.

Besonders geeignete Reinigungsmittelzusammensetzungen wie in den Tabellen 2-9 dargestellt können als C₁₂-C₁₄ Fettalkohol-1,3 EO-Ethersulfat-Natriumsalz Texapon SPN 70, als Alkansulfonat-Natriumsalz Hostapur SAS 60, als Alkylpolyglycosid APG 600 UP-W, als Betainderivat Dehyton PK 45 OKA und als Fettalkoholethoxylat Dehydol PO 5 aufweisen.

Beispiele

Die erfindungsgemäßen Mittel **E1** bis **E51** wurden wie zuvor beschrieben hergestellt. In den Tabellen 1-9 sind Zusammensetzung in Gew.-%, pH-Wert und das quantifizierte Volumenverhältnis der oberen Phase II zur unteren Phase I wiedergegeben. Wenn nicht anders angegeben, enthalten die Zusammensetzungen E1 bis E51 ad 100. Die pH-Werteinstellung kann bei E1 bis E51 beispielsweise soweit erforderlich durch Zugabe von Hydroxiden wie NaOH und/oder KOH erfolgen.

In den Mitteln **E1**, **E2** und **E3** war ein Parfümöl mit agrumiger Duftnote enthalten, bestehend aus 700,0 Gew.-% Orangenöl, 130,0 Gew.-% α -Pinen, 20,0 Gew.-% β -Pinen, 95,0 Gew.-% γ -Terpinen und 55,0 Gew.-% Litsea Cubeba Öl.

Analoge Mittel **E1'**, **E2'** und **E3'** enthalten im Unterschied zu dem Mitteln **E1**, **E2** und **E3** ein Parfümöl mit einer frisch fruchtigen Note, bestehend aus 5,0 Gew.-% Dynascone 10, 7,5 Gew.-% Cyclovertal, 35,0 Gew.-% Hexylacetat, 200,0 Gew.-% Allylheptanoat, 5,0 Gew.-% Amylbutyrat, 10,0 Gew.-% Prenylacetate, 70,0 Gew.-% Aldehyd C 14 SOG, 15,0 Gew.-% Manzanate, 30,0 Gew.-% Melusat, 200,0 Gew.-% Ortho tert Butylcyclohexylacetat, 5,0 Gew.-% Zimtaldehyd, 10,0 Gew.-% Isobornylacetat, 2,5 Gew.-% Dihydrofloriffone TD, 100,0 Gew.-% Floramat, 30,0 Gew.-% Phenylethylalkohol, 105,0 Gew.-% Geraniol, 150,0 Gew.-% Cyclohexylsalicylat und 20,0 Gew.-% Citronellol.

Weitere analoge Mittel **E1'**, **E2'** und **E3'** enthalten im Unterschied zu dem Mitteln **E1**, **E2** und **E3** ein Parfümöl mit einer frischen, blumigen Duftnote, bestehend aus 250,0 Gew.-% Bergamotteöl, 50,0 Gew.-% Citronenöl Messina, 2,0 Gew.-% Citronellal, 50,0 Gew.-% Orangenöl süß, 50,0 Gew.-% Lavendelöl, 50,0 Gew.-% Terpeneol, 100,0 Gew.-% Lilial, 80,0 Gew.-% Phenylethylalkohol, 100,0 Gew.-% Citronellol, 20,0 Gew.-% Geraniol, 60,0 Gew.-% Benzylacetat, 50,0 Gew.-% Isoraldein 70, 30,0 Gew.-% Ylang, 1,0 Gew.-% Ambroxan 10% in IPM, 47,0 Gew.-% Heliotropin und 60,0 Gew.-% Habanolide.

Tabelle 1

Zusammensetzung	E1	E2	E3
C ₁₂ -C ₁₆ -Fettalkohol+5.5EO	2	—	—
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol+7EO	—	1	1
Dodecylbenzolsulfonsäure	—	3	3
Isodecanol+6EO	6,5	—	—
PPG-2 Butyl Ether	5,0	—	—
C ₁₁ -C ₁₃ -Isoparaffine (INCI C9-13 Isoparaffin) ^[a]	—	2	2
C ₁₂ -C ₁₄ -Alkyl-benzyl-dimethyl-ammoniumchlorid	1,5	—	—
Salicylsäure	—	0,6	0,6
Ameisensäure	—	1,6	—
Aminotrimethylenphosphonsäure	0,5	—	—
Citronensäure·H ₂ O	4,0	3,4	8
NaOH	2,6	—	—
KOH	—	1,1	2,5
Natriumcarbonat	0,2	—	—
Isopropanol	—	2	2
Parfümöl (s. u.)	2,5	1	1
Farbstoff	< 0,001 ^[b]	< 0,001 ^[c]	< 0,001 ^[c]
Wasser, vollentsalzt	ad 100	ad 100	ad 100
pH-Wert	9,9	3,6	3,8
Aussehen Phase II/Phase I	klar/klar	klar/klar	klar/klar
Volumenverhältnis II : I	50:50	50:50	50:50
Farbe Phase II/Phase I	grün/farblos	blau/farblos	blau/farblos

^[a] Shellsol[®] T (Shell Chemicals in Europe, DE) mit einem Siedebereich von 200 bis 260 °C

^[b] Colour Index-Bezeichnung: C.I. 42080 bzw. Acid Blue 7

^[c] Colour Index-Bezeichnung: C.I. 61568 bzw. Solvent Blue 104

Sämtliche Mittel zeigten zwei kontinuierliche Phasen, die beim Schütteln temporär eine cremig aussehende Emulsion bildeten. Auch nach mehrfachem Schütteln bildeten sich beim Stehenlassen wieder getrennte Phasen aus.

Die Lagerstabilität wurde geprüft, indem das Mittel nach vierwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur von 20 °C, bei erhöhter Temperatur von 40 °C bzw. in der Kälte bei einer Temperaturen von 5 °C beurteilt wurde. Das Mittel zeigte – unabhängig von der Lagertemperatur – keine visuell wahrnehmbare Veränderung, insbesondere ließ sich das Mittel nach wie vor durch Schütteln reversibel in die temporäre Emulsion überführen.

Die Mittel wurden von Testpersonen als optisch ansprechend und einfach handhabbar beurteilt und erzielten – in unverdünnter wie in verdünnter Form – gute Reinigungsergebnisse, insbesondere bei der Entfernung von fetthaltigen Verschmutzungen in Form des in der Küche durch die Zubereitung fett- bzw. ölhaltiger Speisen verursachten Schmutzes..

Tabelle 2: 2-phasige antibakterielle Reinigungsmittelzusammensetzungen

Zusammensetzung	E4	E5	E6	E7	E8	E9
% C ₁₂ -C ₁₄ Fettalkohol-1,3 EO- Ethersulfat- Natriumsalz	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
% Alkansulfonat- Natriumsalz	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
% C ₁₂₋₁₄₋₁₆ Alkylpolyglycosid	-	-	-	-	-	-
% Cocoamidopropyl- betain	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
% C ₈ -Fettalkohol + 5 EO	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
% Natriumbenzoat	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
% Ethanol	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
% n-Propanol	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
% Farbstoff	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
% Parfüm	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
% Citronensäure-l- Hydrat	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0
% Monoethanolamin	5,0	5,9	6,5	7,7	8,0	9,1
Aussehen	u.: 15. farbl., klar o.: 85 T. blau, klar	u.: 19 T. farbl., klar o.: 81 T. blau, klar	u.: 23 T. farbl., klar o.: 77 T. blau, klar	u.: 25 T. farbl., klar o.: 75 T. blau, klar	u.: 25 T. farbl., klar o.: 75 T. blau, klar	u.: 25 T. farbl., klar o.: 75 T. blau, klar
pH-Wert	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3

Tabelle 3

Zusammensetzung	E 10	E 11	E 12	E 13	E 14	E 15
% C ₁₂ -C ₁₄ Fettalkohol-1,3 EO-Ethersulfat-Natriumsalz	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
% Alkansulfonat-Natriumsalz	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
% C ₁₂₋₁₄₋₁₆ Alkylpolyglycosid	-	-	-	-	-	-
% Cocoamidopropylbetain	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
% C ₈ -Fettalkohol + 5-EO	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
% Milchsäure	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
% Ethanol	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
% n-Propanol	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
% Farbstoff	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
% Parfüm	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
% Citronensäure-1-Hydrat	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0
% Monoethanolamin	9,9	10,1	11,2	11,9	12,7	13,5
Aussehen	u.:15 T.farbl., klar o.:85 T.blau, klar	u.:21 T. farbl., klar o.:79 T.blau, klar	u.:24 T.farbl., klar o.:76 T.blau, klar	u.:25 T. farbl., klar o.:75 T.blau, klar	u.:25 T.farbl., klar o.:75 T.blau, klar	u.:25 T.farbl., klar o.:75 T.blau, klar
pH-Wert	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3

Tabelle 4

Zusammensetzung	E16	E17	E18	E19	E20	E21
% C12-C14 Fettalkohol- 1,3 EO-Ethersulfat- Natriumsalz	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
% Alkansulfonat- Natriumsalz	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
% C ₁₂₋₁₄₋₁₆ Alkylpolyglycosid	-	-	-	-	-	-
% Cocoamidopropylbetain	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
% C ₈ -Fettalkohol + 5-EO	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
% Natriumbenzoat	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
% Ethanol	-	-	-	-	-	-
% n-Propanol	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
% Farbstoff	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
% Parfüm	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
% Citronensäure-1- Hydrat	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0
% Monoethanolamin	7,0	7,8	8,7	9,5	10,2	11,7
Aussehen	u.:28 T.farbl. klar o.:72 T.blau, klar	u.:33 T. farbl., klar o.:67 T.blau, klar	u.:40 T.farbl., klar o.:60 T.blau, klar	u.:45 T. farbl., klar o.:55 T.blau, klar	u.:48 T.farbl., klar o.:52 T.blau, klar	u.:50 T.farbl., klar o.:50 T.blau, klar
pH-Wert	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3

Tabelle 5

Zusammensetzung	E22	E23	E24	E25	E26	E27
% C ₁₂ -C ₁₄ Fettsäurealkohol- 1,3 EO-Ethersulfat- Natriumsalz	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
% Alkylsulfonat- Natriumsalz	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
% C ₁₂₋₁₄₋₁₆ Alkylpolyglycosid	-	-	-	-	-	-
% Cocoamidopropylbetain	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
% C ₈ -Fettsäurealkohol + 5-EO	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
% Milchsäure	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
% Ethanol	-	-	-	-	-	-
% n-Propanol	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
% Farbstoff	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
% Parfüm	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
% Citronensäure-1- Hydrat	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0
% Monoethanolamin	9,9	10,1	11,2	11,9	12,7	13,5
Aussehen	u.:36 T.farbl. klar o.:64 T.blau, klar	u.:43 T. farbl., klar o.:57 T.blau, klar	u.:50 T.farbl., klar o.:50 T.blau, klar	u.:55 T. farbl., klar o.:45 T.blau, klar	u.:55 T.farbl., klar o.:45 T.blau, klar	u.:55 T.farbl., klar o.:45 T.blau, klar
pH-Wert	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3

Tabelle 6

Zusammensetzung	E28	E29	E30	E31	E32	E33
% C ₁₂ -C ₁₄ Fettsäurealkohol-1,3 EO-Ethersulfat-Natriumsalz	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
% Alkylsulfonat-Natriumsalz	-	-	-	-	-	-
% C ₁₂ -C ₁₄ -Alkylpolyglycosid	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
% Cocoamidopropylbetain	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
% C ₈ -Fettsäurealkohol + 5-EO	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
% Natriumbenzoat	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
% Ethanol	-	-	-	-	-	-
% n-Propanol	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
% Farbstoff	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
% Parfüm	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
% Citronensäure-1-Hydrat	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0
% Monoethanolamin	6,8	8,0	8,5	9,1	10,5	11,0
Aussehen	u.:14 T.farbl. klar o.:86 T.blau, klar	u.:23 T.farbl. klar o.:77 T.blau, klar	u.:29 T.farbl. klar o.:71 T.blau, klar	u.:33 T.farbl. klar o.:67 T.blau, klar	u.:37 T.farbl. klar o.:63 T.blau, klar	u.:38 T.farbl. klar o.:62 T.blau, klar
pH-Wert	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3

Tabelle 7

Zusammensetzung	E34	E35	E36	E37	E38	E39
% C ₁₂ -C ₁₄ Fettsäure- 1,3 EO-Ethersulfat- Natriumsalz	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
% Alkylsulfonat- Natriumsalz	-	-	-	-	-	-
% C ₁₂ -C ₁₄ - Alkylpolyglycosid	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
% Cocoamidopropylbetain	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
% C ₈ -Fettsäure + 5-EO	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
% AS Milchsäure	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
% Ethanol	-	-	-	-	-	-
% n-Propanol	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
% Farbstoff	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
% Parfüm	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
% Citronensäure-1- Hydrat	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0
% Monoethanolamin	9,4	9,9	11,1	11,7	12,5	13,4
Aussehen	u.:28T.farbl. klar o.:72T.blau, klar	u.:31 T.farbl., klar o.:69 T.blau, klar	u.:37 T.farbl., klar o.:63 T.blau, klar	u.:40 T.farbl., klar o.:60 T.blau, klar	u.:43 T.farbl., klar o.:57 T.blau, klar	u.:45 T.farbl., klar o.:55 T.blau, klar
pH-Wert	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3

Tabelle 8

Zusammensetzung	E40	E41	E42	E43	E44	E45
% C ₁₂₋₁₄ Fettalkohol-1,3 EO-Ethersulfat- Natriumsalz	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
% Alkansulfonat- Natriumsalz	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
% C ₁₂₋₁₄₋₁₆ Alkylpolyglycosid	4	4	4	4	4	4
% Cocoamidopropylbetain	4	4	4	4	4	4
% C ₈ -Fettalkohol + 5-EO	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
% Natriumbenzoat	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
% Ethanol	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
% n-Propanol	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
% Farbstoff	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
% Parfüm	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
% Citronensäure-1- Hydrat	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0
% Monoethanolamin	5,1	5,9	6,6	7,5	8,4	8,9
Aussehen	u.:13 T.farbl. klar o.:87 T.blau, klar	u.:17 T.farbl., klar o.:83 T.blau, klar	u.:23 T.farbl., klar o.:77 T.blau, klar	u.:25 T.farbl., klar o.:75 T.blau, klar	u.:27 T.farbl., klar o.:73 T.blau, klar	u.:30 T.farbl., klar o.:70 T.blau, klar
pH-Wert	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3

Tabelle 9

Zusammensetzung	E46	E47	E48	E49	E50	E51
% C ₁₂ -C ₁₄ Fettalkohol-1,3 EO-Ethersulfat-Natriumsalz	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
% Alkansulfonat-Natriumsalz	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
% C ₁₂₋₁₄₋₁₆ Alkylpolyglycosid	4	4	4	4	4	4
%	4	4	4	4	4	4
Cocoamidopropylbetain						
% C ₈ -Fettalkohol + 5-EO	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
% AS Milchsäure	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
% Ethanol	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
% n-Propanol	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
% Farbstoff	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
% Parfüm	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
% Citronensäure-1-Hydrat	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0
% Monoethanolamin	7,5	8,3	8,9	9,4	10,5	11,3
Aussehen	u.:14 T.farbl. klar o.:86 T.blau, klar	u.:22 T.farbl., klar o.:78 T.blau, klar	u.:24 T.farbl., klar o.:76 T.blau, klar	u.:27 T.farbl., klar o.:73 T.blau, klar	u.:30 T.farbl., klar o.:70 T.blau, klar	u.:30 T.farbl., klar o.:70 T.blau, klar
pH-Wert	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3

farbl. = farblos

u = untere Phase o = obere Phase

Untersuchung der antimikrobiellen Wirksamkeit

Die antimikrobielle Wirksamkeit der Mittel **E1** bis **E51** wurde im Hinblick auf die Reduktion der Lebendkeimzahl im quantitativen Suspensionstest in Anlehnung an die Prüfmethode DIN EN 1276 untersucht.

- 5 Die Prüfnorm DIN EN 1276 beschreibt ein Prüfverfahren für sowie die Mindestanforderungen an die bakterizide Wirkung von chemischen Desinfektionsmitteln und antiseptischen Produkten für den Lebensmittelbereich, Industrie, Haushalt und öffentliche Einrichtungen. Danach müssen derartige Produkte unter simulierter Belastung und unter den geforderten Prüfbedingungen (Prüfkonzentration 5 %ig; Einwirkzeit 5
- 10 Minuten bei 20 °C) die Lebendkeimzahl der vier Referenzstämme *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538), *Escherichia coli* (ATCC 10536), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 15442) und *Enterococcus hirae* (ATCC 10541) um mindesten 5 Zehnerpotenzen vermindern. Als Nachweis einer antimikrobiellen Wirkung sind nicht in jedem Fall und für das gesamte Prüfkeimspektrum Reduktionsfaktoren der Lebendkeimzahl von mindestens 10^5
- 15 erforderlich. Für eine sich auf eine Abtötung von Prüforganismen gründende antimikrobielle Wirkung ist das Signifikanzniveau bei Reduktionsfaktoren von mindestens 10^2 anzusetzen, wobei keine Wirksamkeitslücken gegen einzelne relevante Prüfkeime erkennbar sein sollten.

- Die jeweils geprüfte Formulierung wurde unter der für saubere Bedingungen simulierten
- 20 Belastung (0,03 % Rinderalbumin) untersucht. Abweichend von den Vorgaben der DIN EN 1276 wurde eine höhere Keimzahl der Prüfkeimsuspension gewählt um sicherzustellen, dass auch bei Anwendung eines größeren Verdünnungsschritts in das Neutralisationsmedium (1:100 statt 1:10) eine Keimzahlreduktion um mindestens 5 Zehnerpotenzen sicher festgestellt werden konnte. Über die Festlegungen der
- 25 Prüfvorschrift DIN EN 1276 hinaus wurden die Versuchsansätze – soweit relevant – über Verdünnungsreihen ausgewertet, um auch Reduktionsfaktoren der Lebendkeimzahl von $< 10^5$ numerisch erfassen zu können.

- Beispielsweise konnte Mittel **E1** unter den gewählten Versuchsbedingungen die Lebendkeimzahlen der Prüforganismen *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* und
- 30 *Enterococcus hirae* bis unter die von der Prüfmethode vorgesehene Bestimmungsgrenze

reduzieren, was Reduktionsfaktoren von $> 10^5$ entspricht. Gegen den Gram-negativen Prüfkeim *Pseudomonas aeruginosa* erzielte das Mittel einen Reduktionsfaktor der Lebendkeimzahl von $4,6 \cdot 10^3$.

- Die Mittel **E2** und **E3** konnten unter den gewählten Versuchsbedingungen die
- 5 Lebendkeimzahlen aller vier Prüforganismen bis unter die von der Prüfmethode vorgesehene Bestimmungsgrenze reduzieren, was Reduktionsfaktoren von $> 10^5$ entspricht.

Die Mittel E4 bis E51 entsprechen in ihrer antimikrobiellen Wirkung im wesentlichen den Mitteln E2 und E3.

10

Alle drei Mittel zeigten also eine deutliche antimikrobielle Wirkung gegen alle Prüfkeime.

Patentansprüche

1. Wässriges flüssiges mehrphasiges tensidhaltiges Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wässrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wässrige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen lässt, **dadurch gekennzeichnet, dass** es mindestens einen antimikrobiellen Wirkstoff enthält.
5
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es mindestens eine antimikrobielle Säure, vorzugsweise organische Säure, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Undecylensäure, Zitronensäure, Milchsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Ameisensäure und Essigsäure sowie deren Mischungen
10 enthält.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine oberflächenaktive quaternäre Verbindung, vorzugsweise mit einer Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe, insbesondere eine quaternäre Ammoniumverbindung, enthält.
- 15 4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die kontinuierlichen Phasen I und II durch eine scharfe Grenzfläche gegeneinander abgegrenzt sind.
5. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine oder beide der kontinuierlichen Phasen I und II Teile, bevorzugt 0,1 bis 25 Vol.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der jeweiligen
20 kontinuierlichen Phase, der jeweils anderen Phase als Dispersens enthalten.
6. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Phase I in Mengen von 0,1 bis 25 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Phase II, in Phase II emulgiert ist.
- 25 7. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** neben den kontinuierlichen Phasen I und II ein Teil der beiden Phasen als Emulsion einer der beiden Phasen in der anderen Phase vorliegt, wobei diese Emulsion durch

zwei scharfe Grenzflächen, eine obere und eine untere, gegenüber den nicht an der Emulsion beteiligten Teilen der Phasen I und II abgegrenzt ist.

8. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass es** Phase I und Phase II in einem Volumenverhältnis von 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 75 : 25 bis 25 : 75, insbesondere 65 : 35 bis 35 : 65 enthält.
9. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass es** ein oder mehrere nichtionische Tenside, vorzugsweise C₆-C₂₂-Alkylalkoholpolyglykolether und/oder Alkylpolyglykoside, insbesondere C₆-C₂₂-Alkylalkoholpolyglykolether, enthält.
10. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass es** ein oder mehrere anionische Tenside enthält.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass es** frei von anionischen Tensiden ist.
12. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass es** ein oder mehrere amphotere Tenside enthält.
13. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass es** zusätzlich Hydrophobkomponenten aus der Gruppe der Dialkylether mit gleichen oder verschiedenen C₄- bis C₁₄-Alkylresten, insbesondere Dioctylether, der veretherten bzw. veresterten mono- oder polymeren C₂-C₄-Alkylenglykole, der Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 100 bis 300 °C, insbesondere 140 bis 280 °C, der etherischen Öle, insbesondere Limonen und Pine Oil, und deren Mischungen, insbesondere Mischungen von zwei oder drei der genannten Hydrophobkomponenten, enthält.
14. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass es** zusätzlich ein oder mehrere Phasentrennhilfsmittel, bevorzugt aus der Gruppe der Alkalimetall- und Erdalkalimetallchloride und -sulfate, insbesondere Natrium- und Kaliumchlorid und -sulfat, sowie Ammoniumchlorid und -sulfat bzw. deren Mischungen und/oder Säuren, enthält.

15. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass es zusätzlich ein oder mehrere Builder, bevorzugt aus der Gruppe der Alkalimetallcitrate, -gluconate, -nitrilotriacetate, -carbonate und -bicarbonate sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, Ammoniak und Amine, insbesondere Mono- und Triethanolamin, bzw. deren Mischungen, insbesondere aus der Gruppe der Citronensäure bzw. Citrate und der Aminotrimethylenphosphonsäure sowie deren Mischungen, enthält.
16. Mittel nach dem vorstehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass es Citrat aus der Gruppe der Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- sowie Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumcitrate, vorzugsweise Mono-, Di- bzw. Triethanolammoniumcitrate, oder deren Mischungen, insbesondere Natriumcitrat und/oder Kaliumcitrat, enthält.
17. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass es ein oder mehrere Parfümöle enthält.
18. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass es ein oder mehrere Enzyme enthält.
19. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach einem der vorstehenden Ansprüche durch Aufmischen unmittelbar aus seinen Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion.
20. Erzeugnis, enthaltend ein Mittel nach einem der vorstehenden Mittelsansprüche und einen Sprühspender.
21. Verwendung eines Mittels nach einem der vorstehenden Mittelsansprüche zur Reinigung und/oder Desinfektion bzw. Sanitation harter Oberflächen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No

PCT/EP 00/08957

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C11D17/00 77C11D3:20,C11D1:60,C11D1:38,C11D1:62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	GB 1 247 189 A (UNILEVER NV) 22 September 1971 (1971-09-22) claims examples page 1, line 14 - line 36 page 2, line 6 - line 52 page 4, line 115 - line 119 ---	1-12, 14-17, 19 13, 18, 20, 21
X A	EP 0 175 485 A (RECKITT & COLMANN PROD LTD) 26 March 1986 (1986-03-26) abstract claims examples 2,3,5,6 ---	1, 2, 4-10, 12, 15, 17, 19 13, 14, 16, 20, 21

	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 January 2001

Date of mailing of the international search report

12/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neys, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No

PCT/ 00/08957

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 00 24852 A (BENCKISER N.V.) 4 May 2000 (2000-05-04) claims examples I-III,VII-XV page 6, last paragraph ----	1-15,17, 19-21
P,X	WO 99 47635 A (HENKEL KGAA) 23 September 1999 (1999-09-23) claims examples page 9, line 21 - line 29 page 10, line 20 -page 11, line 2 ----	1-21
E	WO 00 71665 A (HENKEL KGAA) 30 November 2000 (2000-11-30) claims example page 3, line 25 -page 4, line 22 page 10, line 10 - line 17 page 13, line 15 - line 26 -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 00/08957

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1247189	A	22-09-1971	AT 291410 B	15-06-1971
			BE 726198 A	27-06-1969
			CH 507362 A	15-05-1971
			DE 1816927 A	17-07-1969
			ES 361881 A	01-12-1970
			FR 1604313 A	11-10-1971
			LU 55174 A	08-08-1969
			NL 6818495 A	01-07-1969
			SE 374133 B	24-02-1975
EP 0175485	A	26-03-1986	AU 580322 B	12-01-1989
			AU 4597285 A	27-02-1986
			DK 377485 A	22-02-1986
			FI 853187 A	22-02-1986
			GR 852019 A	24-12-1985
			JP 63022009 A	29-01-1988
			NO 853271 A	24-02-1986
			NZ 212965 A	30-06-1988
			PT 80987 A,B	01-09-1985
			ZA 8506148 A	30-04-1986
WO 0024852	A	04-05-2000	DE 19849247 A	27-04-2000
			AU 2536800 A	15-05-2000
WO 9947635	A	23-09-1999	DE 19811386 A	23-09-1999
			DE 19859774 A	29-06-2000
			EP 1064349 A	03-01-2001
			AU 3038400 A	31-07-2000
			WO 0039270 A	06-07-2000
WO 0071665	A	30-11-2000	DE 19922824 A	23-11-2000

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDES GEGENSTANDES
 IPK 7 C11D17/00 77C11D3:20,C11D1:60,C11D1:38,C11D1:62

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	GB 1 247 189 A (UNILEVER NV) 22. September 1971 (1971-09-22) Ansprüche Beispiele Seite 1, Zeile 14 - Zeile 36 Seite 2, Zeile 6 - Zeile 52 Seite 4, Zeile 115 - Zeile 119	1-12, 14-17, 19 13, 18, 20, 21
X A	EP 0 175 485 A (RECKITT & COLMANN PROD LTD) 26. März 1986 (1986-03-26) Zusammenfassung Ansprüche Beispiele 2,3,5,6	1,2, 4-10, 12, 15, 17, 19 13, 14, 16, 20, 21

	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/02/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neys, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH GEGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 00 24852 A (BENCKISER N.V.) 4. Mai 2000 (2000-05-04) Ansprüche Beispiele I-III, VII-XV Seite 6, letzter Absatz ---	1-15, 17, 19-21
P,X	WO 99 47635 A (HENKEL KGAA) 23. September 1999 (1999-09-23) Ansprüche Beispiele Seite 9, Zeile 21 - Zeile 29 Seite 10, Zeile 20 -Seite 11, Zeile 2 ---	1-21
E	WO 00 71665 A (HENKEL KGAA) 30. November 2000 (2000-11-30) Ansprüche Beispiel Seite 3, Zeile 25 -Seite 4, Zeile 22 Seite 10, Zeile 10 - Zeile 17 Seite 13, Zeile 15 - Zeile 26 -----	1-21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT 00/08957

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1247189 A	22-09-1971	AT 291410 B	15-06-1971
		BE 726198 A	27-06-1969
		CH 507362 A	15-05-1971
		DE 1816927 A	17-07-1969
		ES 361881 A	01-12-1970
		FR 1604313 A	11-10-1971
		LU 55174 A	08-08-1969
		NL 6818495 A	01-07-1969
		SE 374133 B	24-02-1975
EP 0175485 A	26-03-1986	AU 580322 B	12-01-1989
		AU 4597285 A	27-02-1986
		DK 377485 A	22-02-1986
		FI 853187 A	22-02-1986
		GR 852019 A	24-12-1985
		JP 63022009 A	29-01-1988
		NO 853271 A	24-02-1986
		NZ 212965 A	30-06-1988
		PT 80987 A,B	01-09-1985
		ZA 8506148 A	30-04-1986
WO 0024852 A	04-05-2000	DE 19849247 A	27-04-2000
		AU 2536800 A	15-05-2000
WO 9947635 A	23-09-1999	DE 19811386 A	23-09-1999
		DE 19859774 A	29-06-2000
		EP 1064349 A	03-01-2001
		AU 3038400 A	31-07-2000
		WO 0039270 A	06-07-2000
WO 0071665 A	30-11-2000	DE 19922824 A	23-11-2000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.